

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-188603
 (43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.CI. C09D125/08
 B05D 7/14
 B05D 7/24
 C09D133/00
 C09D161/32
 C09D167/00
 C09D175/04

(21)Application number : 06-277428
 (22)Date of filing : 11.11.1994

(71)Applicant : HERBERTS GMBH
 (72)Inventor : BEDERKE KLAUS
 KERBER HERMANN
 DAHM RALF
 REIFFERSCHEIDT HEINZ WERNER
 HERRMANN FRIEDRICH
 FLOSBACH CARMEN
 PHILIPP DIETER
 SCHUBERT WALTER

(30)Priority

Priority number : 93 4338703 Priority date : 12.11.1993 Priority country : DE
 94 4405042 17.02.1994 DE

(54) COATING AGENT FOR TRANSPARENT COATING LACQUER LAYER AND ITS USE IN
 FORMATION OF MULTILAYER COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating agent having high resistance to acid rain and a high content of solids for processing by mixing a hydroxyl-functional (meth) acrylic copolymer with a blocked polyisocyanate and an aminoplast.

CONSTITUTION: There is provided a coating agent containing a lacquer additive and a solvent which are generally used, a hydroxyl-functional (meth) acrylic copolymer, a blocked polyisocyanate, an aminoplast and, optionally, the following binder based on a hydroxy-functional polyester resin. The above binder contains (A) 10-30 wt.% styrene and styrene derivative and other components, (B) 5-20 wt.% styrene and/or styrene derivative and other components, (C) 0-40 wt.% hydroxyl-functional polyester, (D) 5-358 wt.% blocked polyisocyanate, and (E) 5-35 wt.% one or more aminoplasts.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
 rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開平7-188603

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.CI. ⁶
 C09D125/08
 B05D 7/14
 7/24 302 7717-4D
 C09D133/00 PGE
 161/32 PHK

F I

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-277428
 (22)出願日 平成6年(1994)11月11日
 (31)優先権主張番号 P 4 3 3 8 7 0 3 : 9
 (32)優先日 1993年11月12日
 (33)優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31)優先権主張番号 P 4 4 0 5 0 4 2 : 9
 (32)優先日 1994年2月17日
 (33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 591040535
 ヘルバーツ・ゲゼルシヤフト・ミット・ベ
 シュレンクテル・ハフツング
 HERBERTS GESELLSCHA
 FT MIT BESCHRANKTER
 HAFTUNG
 ドイツ連邦共和国42285ウツバータール.
 クリストブツシユ25
 (72)発明者 クラウス・ベデルケ
 ドイツ連邦共和国45549シユプロツクヘ
 フエル. オストシユトラーセ36
 (74)代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明コーティングラッカー層用コーティング剤及び多層コーティングの製造方法におけるその使用

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 多層コーティングの透明な上塗り層を製造するためのコーティング剤の提供。

【構成】 このコーティング剤は添加剤及び溶剤と一緒にバインダーを含み、このバインダーは

A)スチレン及び/又はスチレン誘導体の10~30重量%、脂肪族モノカルボン酸のグリシジルエステル及び/又はビニルエステルの20~40重量%、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルの5~15重量%、(メタ)アクリル酸の1~15重量%、(メタ)アクリル酸エステルの15~35重量%から得ることができるヒドロキシ官能(メタ)アクリルコポリマーの25~90重量%、

B)スチレン及び/又はスチレン誘導体の5~20重量%、カプロラクトンの5~20重量%、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルの10~30重量%、(メタ)アクリル酸の1~3重量%、(メタ)アクリル酸エステルの30~50重量%から得ができるヒドロキシ官能(メタ)アクリルコポリマーの0~40重量%、

C)ヒドロキシ官能ポリエステルの0~40重量%、
 D)プロックトポリイソシアネートの5~35重量%、
 及び
 E)アミノ樹脂の5~30重量%を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多層コーティングの上に透明な上塗り層を製造するためのコーティング剤であり、そして慣用的なラッカー添加剤及び溶剤と共に、ヒドロキシ官能(メタ)アクリルコポリマー、ブロックトポリイソシアネート、アミノプラスチック樹脂及び、場合により、ヒドロキシ官能ポリエステル樹脂に基づくバインダーを含む前記コーティング剤であって、前記バインダーが

A) a 1) スチレン及び/又は一つ又はそれより多いスチレン誘導体の10~30重量%、

a 2) α, α' -ジアルキル置換された枝分かれ脂肪族モノカルボン酸の一つ又はそれより多いグリシジルエステル及び/又はビニルエステルの20~40重量%、

a 3) 一つ又はそれより多い(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルの5~15重量%、

a 4) (メタ)アクリル酸の1~15重量%、

a 5) 一つ又はそれより多い(メタ)アクリル酸エステルの15~35重量%から得られる一つ又はそれより多いヒドロキシ官能(メタ)アクリルコポリマーの25~90重量%、

B) b 1) スチレン及び/又は一つ又はそれより多いスチレン誘導体の5~20重量%、

b 2) カプロラクトンの5~20重量%、

b 3) 一つ又はそれより多い(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルの10~30重量%、

b 4) (メタ)アクリル酸の1~3重量%、

b 5) 一つ又はそれより多い(メタ)アクリル酸エステルの30~50重量%

から得られる一つ又はそれより多いヒドロキシ官能(メタ)アクリルコポリマーの0~40重量%、

C) 一つ又はそれより多いヒドロキシ官能ポリエステルの0~40重量%、

D) 一つ又はそれより多いブロックトポリイソシアネートの5~35重量%、及び

E) 一つ又はそれより多いアミノプラスチック樹脂の5~30重量%

を含み、成分a 1) から a 5)、b 1) から b 5) 及び A) から E) の合計が各々の場合100であることを特徴とするコーティング剤。

【請求項2】 成分A) 及びB) が、各々40~200mg KOH/gのヒドロキシル価、1~30mg KOH/gの酸価、2500~10000g/molの重量平均分子量及び-20℃~+40℃のガラス転移温度を有する(メタ)アクリルコポリマーからなることを特徴とする請求項1記載のコーティング剤。

【請求項3】 使用する成分C) が1~50mg KOH/gの酸価、30~200mg KOH/gのヒドロキシル価及び500~4000g/molの重量平均分子量を有する一つ又はそれより多いポリエステルからなることを特徴とする請求項1又は2記載のコーティング剤。

【請求項4】 頽料なしで又は透明顔料と一緒に配合されてクリアラッカーとして使われることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項記載のコーティング剤。

【請求項5】 成分D) のブロックトポリイソシアネートは一つ又はそれより多い水酸化アルカリを塩基性触媒として使用する前記塩基性触媒の存在下で游離NCO基を含むポリイソシアネートを無水条件下で酸水素を含むブロッキング剤と反応させることにより作られたものであることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項記載のコーティング剤。

【請求項6】 水酸化リチウムを水酸化アルカリとして使用する請求項5記載のコーティング剤。

【請求項7】 マロン酸ジアルキルエステル及び/又はアセト酢酸アルキルエステルをブロッキング剤として反応させる請求項4又は5記載のコーティング剤。

【請求項8】 場合により既に一つ又はそれより多いコーティング層で被覆した基体に下塗りラッカー層を施し、そして得られた下塗りラッカー層を乾燥後に又はウェットオンウェットで請求項1~7のいずれか1項記載の透明コーティング剤の上塗りラッカー層で被覆することによる多層コーティングの製造方法。

【請求項9】 自動車車両車体又はその部品の上に多層ラッカーコートを製造する目的であることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項10】 多層コーティングの透明上塗り層を、より特定すると自動車輪分野において製造するため請求項1~7のいずれか1項記載のコーティング剤の使用。

【請求項11】 請求項1~7のいずれか1項記載のコーティング剤からなる上塗りラッカーコーティングを含む多層コーティングを施用した物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は量産される自動車のラッカー塗装のための透明焼付け多層コーティング用コーティング剤であって、しかも酸性雨に対する高度の耐性及び高い加工用固体含量を特徴とするそれに関する。特開平1-158079はカプロラクトン変成ポリアクリレート樹脂を基剤とし、場合によりヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アルキル化メラミン樹脂及び場合によりブロックトポリイソシアネートも含むコーティング剤を記述している。このコーティング剤はハイソリッド自動車用ラッカーコートに使用することができるが、工業において要求される酸性雨耐性の水準には到達していない。このラッカーは黄変する傾向があり、そして当初の光沢は低い。GB-A-2 254 328及び特開平-5-025 431はヒドロキシ官能ポリアクリレート樹脂及びポリエステル樹脂、アルキル化メラミン樹脂及びヘキサメトキシメチルメラミン樹脂、ブロックされた酸触媒及びブロックトポリイソシアネートからなるコーティング剤を記述しており、この物は文句なしに高い耐酸性を有するが、しかしながら加工用固体含量は低い。又こ

のラッカーは黄変に対して抵抗性でなく、そしてそれらの当初の光沢は不満足なものである。特開平4-246483はGB-A-2254328とコーティング組成物がさらに有機スズ化合物の形の触媒を含む点で異なる。DE-A-4204518はヒドロキシル基含有合成樹脂、アミノプラスチック樹脂及びブロックトボリイソシアネートを基剤とする非水性透明コーティングラッカーを記述しており、この場合後者はマロン酸ジアルキル又はオキシム又はメチレン基を含むブロッキング剤によりブロックされている。前と同様、得られるラッカーコートの耐酸性は完全に満足なものとは言えない。

【0002】本発明の目的は多層焼付けコーティング用コーティング剤であって、このコーティング剤は量産される自動車のラッカー塗装に適しており、そして高い加工用固体含量及び改良された酸性雨に対する耐性も持ち、分析的に硫酸に対する高い耐性を示す前記コーティング剤を提供することである。この硫酸に対して耐性であり、そして高い固体含量も有するコーティング剤に対する要求は一つ又はそれより多いヒドロキシ官能(メタ)アクリルコポリマー並びにブロックトボリイソシアネート、アミノプラスチック樹脂、慣用的ラッカー添加剤及び溶剤、そして場合により一つ又はそれより多いヒドロキシ官能ポリエステルを含むコーティング剤により満たされることを見出した。

【0003】従って本発明は前記バインダーが
A) a 1) スチレン及び/又は一つ又はそれより多いスチレン誘導体の10~30重量%、

a 2) 一つ又はそれより多い α, α' -ジアルキル置換された枝分かれ脂肪族モノカルボン酸のグリシジルエステル及び/又はビニルエステルの20~40重量%、

a 3) 一つ又はそれより多い(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルの5~15重量%、

a 4) (メタ)アクリル酸の1~15重量%、

a 5) 一つ又はそれより多い(メタ)アクリル酸エステルの15~35重量%、

から得られる一つ又はそれより多いヒドロキシ官能(メタ)アクリルコポリマーの25~90重量%、

B) b 1) スチレン及び/又は一つ又はそれより多いスチレン誘導体の5~20重量%、

b 2) カプロラクトンの5~20重量%、

b 3) 一つ又はそれより多い(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルの10~30重量%、

b 4) (メタ)アクリル酸の1~3重量%、

b 5) 一つ又はそれより多い(メタ)アクリル酸エステルの30~50重量%、

から得られる一つ又はそれより多いヒドロキシ官能(メタ)アクリルコポリマーの0~40重量%、好ましくは10~30重量%、

C) 一つ又はそれより多いヒドロキシ官能ポリエステルの0~40重量%、好ましくは10~30重量%、

D) 一つ又はそれより多いブロックトボリイソシアネートの5~35重量%、及び

E) 一つ又はそれより多いアミノプラスチック樹脂の5~30重量%

を含み、成分a 1) からa 5)、b 1) からb 5) 及び
A) からE) の合計が各々の場合100である前述のコーティング剤に関する。

【0004】本発明のコーティング剤における(メタ)アクリルコポリマーは慣用的方法によるラジカル共重合により製造することができる。溶液重合法が本発明のコーティング剤に使用する(メタ)アクリルコポリマー(成分A及びB)の合成にとって好ましい。この方法においては溶剤を反応容器に入れ、沸点まで加熱し、そしてモノマー及び開始剤の混合物を予め決められた時間の間連続的に添加する。本明細書及び特許請求の範囲で使用する「(メタ)アクリル」は「アクリル及び/又はメタクリル」と同義である。

【0005】重合はおよそ例えば80℃~160℃、好ましくは100℃~150℃の温度で実行する。重合反応は既知の重合開始剤、例えば一次反応によりラジカルに熱分解するペル-化合物又はアゾ-化合物を使用して開始することができる。開始剤の性質及び量は取入れ段階の間における重合温度において実質的に一定のラジカルの供給が利用できるように選ばれる。

【0006】次の化合物は重合用として好ましく使用される開始剤の例である:ジアルキルペルオキシド例えばジ-第三ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド;ジアシルペルオキシド例えばジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド;ヒドロペルオキシド例

30 えばクメンヒドロペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド;ペルエステル例えば第三ブチルペルベンゾアート、第三ブチルペルビバラート、第三ブチル-ペル-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、第三ブチル-ペル-2-エチルヘキサノアート;ペルオキシジカルボナート例えばジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカルボナート、ジシクロヘキシルペルオキシジカルボナート;ペルケタール例えば1,1-ビス-(第三ブチルペルオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス-(第三ブチルペルオキシ)シクロヘキサン;ケ

40 トンペルオキシド例えばシクロヘキサンペルオキシド又はメチルイソブチルケトンペルオキシド;アゾ化合物例えば2,2'-アゾービス(2,4-ジメチルバレオニトリル)、2,2'-アゾービス-(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾービス-シクロヘキサンカルボニトリル又はアゾビス-イソブチロニトリル。好ましくは、重合開始剤、より特定するとペルエステルをモノマーの計量した重量に対して0.2~5重量%の割合で添加する。

【0007】溶液重合に有利に使用される有機溶剤は、50 後において本発明のコーティング剤に使用することもで

きるような慣用的なラッカー溶剤であり、例えば、グリコールエーテル例えばエチレングリコールジメチルエーテル；グリコールエーテルエステル例えばエチルグリコールアセテート、ブチルグリコールアセテート、3-メトキシ-n-ブチルアセテート、ブチルジグリコールアセテート、メトキシプロピルアセテート、エステル例えば酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル；又はケトン例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン又はイソホロンである。アルコール例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、芳香族炭化水素例えばキシレン、Solvesso 100（沸点が155～185℃の芳香族炭化水素の混合物の登録商標）及び脂肪族炭化水素も前述の溶剤と混合して使用することができる。特に好ましい溶液重合において、分子量を調節するために連鎖移動剤例えばメルカプタン、チオグリコール酸エステル、塩素化炭化水素、クメン又は二量体 α -メチルスチレンを使用することができる。

【0008】重合条件（反応温度、モノマー混合物の取り入れ時間、溶剤濃度）は本発明により製造される（メタ）アクリルコポリマーが2500～10000の重量平均分子量（ポリスチレンを較正用物質として使用するゲル透過クロマトグラフィーにより測定）を有するように調整される。本発明により製造されるコーティング剤のヒドロキシル基含有（メタ）アクリルコポリマーは文献記載の個々のモノマーのホモポリマーのガラス転移温度から計算（Foxの方程式、例えばPolymere Werkstoffe, Batzer(1985年)、307ページ参照）したガラス転移温度が-20℃～+40℃であるのが好ましい。

【0009】ヒドロキシ官能（メタ）アクリルコポリマー（成分A）の製造用であって、成分a2）として使用されるモノマーは、例えば α , α' -ジアルキル置換脂肪族モノカルボン酸のグリシジル及び/又はビニルエステル（例えばShell AGが製造する商品CARDURA E10及びVEOVA 10）である。（メタ）アクリルコポリマー（成分A及びB）を製造するための他のモノマーは、例えばスチレン及び/又はスチレン誘導体、例えばビニルトルエン、p-メチルスチレン又はp-第三ブチルスチレン、アクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル例えば β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、 β -ヒドロキシプロピルアクリレート、ブタンジオール-1,4-モノアクリレート、ブタンジオール-1,4-モノメタクリレート、ヘキサンジオール-1,6-モノアクリレート又はヘキサンジール-1,6-モノメタクリレートである。もしくは、少なくとも一部分は分子当たり2～10のアルキレンオキシド単位を持つポリアルキレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、又はアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル；メタクリレート、メチルメタクリレート、エ

又はイソボルニルメタクリレートを使用することができる。

【0010】カルボキシル基を有する（メタ）アクリルコポリマーA）及びB）を作るには、（メタ）アクリル酸を、生成する酸価が1～30mg KOH/gになるような量を重合により組み入れるのが好ましい。ヒドロキシル基を（メタ）アクリルコポリマーA）及びB）に導入するには、（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル（a3～b3）を生成するヒドロキシル価が40～200mg KOH/gになるような量を使用するのが好ましい。場合により成分Cとして使用するポリエステルは多価ポリカルボン酸（例えばジカルボン酸）又はその無水物又は多価アルコールの重縮合生成物であり、場合によりモノカルボン酸も使用する。これらのポリマーは通常過剰のアルコールを使用して作られる。OH価は例えば約30～200、好ましくは60～160mgK OH/gである。酸価は例えば1～50、好ましくは5～30である。重量平均分子量は例えば500～4000、好ましくは1000～2000g/molである。次の化合物は適当なポリカルボン酸の例である：o-フタル酸（無水物）、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸（無水物）、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸（無水物）、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸（無水物）、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸（無水物）、トリメリット酸（無水物）、コハク酸（無水物）、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ブタンテトラカルボン酸又は二量体脂肪酸。

【0011】ポリエステルは小量の縮合無水マレイン酸を含んでもよい。場合により前述のポリカルボン酸は天然又は合成モノカルボン酸例えば安息香酸、第三ブチル安息香酸、ラウリン酸、イソノナン酸又は天然の油脂からの脂肪酸である。次の化合物はポリエステルの製造に適当なアルコール成分の例である：ジオール例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロパンジオール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリメチルベンタンジオール、エチルブチルプロパンジオール、又

は多価アルコール例えばトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジートリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリトリトール、ジーペンタエリトリトール又はトリスヒドロキシエチルイソシアヌレート。

【0012】ポリエステルは α, α' - ジー置換モノカルボン酸及び ϵ - カプロラクトンのグリシルエステルの形の変性成分を含むことができる。本発明のコーティング剤における成分D) はラッカーフィルムで慣用されるブロックされた脂肪族又は脂環式ポリイソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート又は1, 3 - ジメチルルーシクロヘキシル - 1, 3 - ジイソシアネートのようなジイソシアネートからなる。脂肪族又は脂環式ポリイソシアネートの他の例は3モルのヘキサメチレンジイソシアネート及び1モルの水との反応によるNCO含量が約22%のビウレット基含有生成物；3モルのジイソシアネート例えばヘキサメチレンジイソシアネートの三量体化により作られるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートトリマー、又は3モルのジイソシアネート及び1モルのトリオールの反応により得られるウレタン基含有ポリイソシアネートである。イソホロンジイソシアネートトリマーが好ましく使用される。ブロッキング剤は硬化条件下で架橋を引き起こす慣用的なCH酸、NH又はOH官能化合物、例えばアセト酢酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステルのようなCH酸エステル、 ϵ - カプロラクタム、第三ブタノールのようなアルコール又はメチルエチルケトオキシムのようなオキシムができる。マロン酸ジアルキルエステル及びオキシムが好ましい。同時に種々のマスキング剤をポリイソシアネートの分子内又は混合物中で使用するのが有利であろう。

【0013】一つ又はそれより多い水酸化アルカリを使用する塩基性触媒の存在下で、遊離イソシアネートを無水条件下で酸水素を含むブロッキング剤と反応させて作られるブロックトポリイソシアネートを成分D) として使用する場合、本発明のコーティング剤は特に耐光性でほとんど黄変しないコーティングが得られることを見出した。このようにして得られたブロックトポリイソシアネートは塩基性触媒使用のため特に低いアルカリ含量を持つ。この含量はブロックトポリイソシアネートの重量に基づいて、アルカリ金属の重量として計算した場合、好ましくは100ppmより少なく、特に好ましくは80ppmより少なくして50ppmより少ない。上述の方法は遊離のイソシアネート官能基を持つイソシアネートのいずれにも適用することができる。例えば、上述のポリイソシアネートを使用することが可能である。

【0014】酸水素を含む既知のブロッキング剤、例えば上に例示したブロッキング剤は上述のポリイソシアネートの製造に使用することができる。特定の例はマロン

酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸アルキルエステルである。マロン酸ジアルキルエステルのエステルのアルキル基は同じか又は異なってよく、好ましくは1~4個の炭素原子を持つ。上述のポリイソシアネートを作るには、酸水素を含むブロッキング剤のイソシアネートのNCO基に対するモル比、例えばマロン酸ジアルキルエステル及び/又はアセト酢酸アルキルエステルのNCO基に対する比率は、例えば0.5:1から1:1.5であることができる。NCO基が過剰の場合、遊離のNCO基は場合により他の反応物と反応することができる。上述の方法に使用する触媒は水酸化アルカリ、例えば水酸化リチウム、ナトリウム及び/又はカリウムのようなアルカリ金属水酸化物である。無水のアルカリ金属水酸化物が好んで使用される。水酸化リチウムが特に好んで使用される。触媒は触媒量、例えばイソシアネート及びブロッキング剤の重量に対して0.1~2重量%、好ましくは0.3~1重量%の量を使用する。

【0015】触媒は固体形態、例えば粉末の形で使用する。ブロッキング剤のイソシアネートへの添加は無水条件下で、好ましくは水分を注意深く排除しながら実行する。この反応は例えば乾燥不活性ガス例えば空素の下で実行することができる。この反応は溶剤なしで又は有機溶剤の存在下で起こってよい。適当な溶剤は特にポリイソシアネートと反応しないようである。そのような溶剤の例は脂肪族及び芳香族炭化水素のような有機溶剤、例えばキシレン、脂肪族及び/又は芳香族炭化水素の混合物、エステル及びエーテルである。

【0016】上述の方法において、反応終了後、反応媒質中に不溶のまま残存する触媒は容易に除去することができる。これは例えば、濾過又は遠心分離により実行することができる。場合により、反応生成物は溶剤で事前又は事後に希釈することができる。この場合、遊離のポリイソシアネートと反応し得る溶剤も使用することができる。適当な溶剤は有機溶剤特にラッカーに通例の溶剤、例えば芳香族炭化水素例えばキシレン、脂肪族炭化水素例えばn - ヘキサン又はシクロヘキサン、脂肪族及び/又は芳香族炭化水素の混合物、ケトン例えばアセトン、メチルイソプロピルケトン、エステル例えば酢酸ブチル又は酢酸エチル、エーテル例えばメトキシプロパノール又はブトキシプロパノールである。しかしながら、アルコール例えばイソプロパノール又はヘキサンノールも使用することができる。

【0017】本発明に使用するコーティング剤はアミノプラスチック樹脂(成分E)のような架橋剤を含む。使用するアミノプラスチック樹脂はラッカーフィルムにおける慣用的な架橋剤である。適当なアミノプラスチック樹脂は例えばアミノトリアジン及びアミドトリアジンのアルデヒドとの反応により得られるアルキル化縮合物を含む。それらは既知の方法によりアミノ又はアミド基含有化合物例えばメラミン、ベンゾグアナミン、ジシアノジ

アミド、尿素又はN,N-エチレン尿素をアルコール例えばメチル、エチル、プロピル、イソブチル、n-ブチル又はヘキシリアルコールの存在下でアルデヒド特にホルムアルデヒドと縮合させることにより製造される。これらのアミン樹脂の反応性は縮合の程度、アミン又はアミド成分のホルムアルデヒドとの比率及び使用するエーテル化用アルコールの性質により決まる。

【0018】本発明に使用するバインダーを含むコーティング剤は慣用的なラッカー補助剤例えば均展剤例えば(メタ)アクリルホモポリマーに基づくもの、シリコン油、可塑剤例えばリン酸、フタル酸又はクエン酸エステル、流動性に影響を与える物質例えば熱分解法酸化ケイ素、ミクロゲル、一価アミン及びポリイソシアネートの反応により得られるウレア基含有生成物、水素添加ヒマシ油、本発明のヒドロキシ官能バインダー(成分A、B及びC)とブロックトポリイソシアネート(成分D)及びアミノプラスチック樹脂(成分E)とを反応させるための硬化促進剤；リン酸、リン酸エステル、ジカルボン酸半エステル、クエン酸；有機金属塩例えばジブチルスズジラウレート、ナフテン酸亜鉛、ビスマストリカルボキシレート、又は第三アミノ基含有化合物例えばトリエチルアミン及び光排除剤と一緒に前述の溶剤を含むことができる。

【0019】本発明のコーティング剤は焼付け多層コーティングの製造における透明上塗り層の製造に特に適している。両層を同時に硬化させる場合、この上塗り層はウェットオンウェット法で塗布することができる。従って本発明は多層コーティングを製造する方法又はそれら製造するためコーティング剤を使用する方法に関する。本発明の溶剤含有コーティングは硬化性多層コーティングにするため水性又は溶剤含有下塗りラッカーの上に透明上塗りラッカーの形で施用することができる。本発明のコーティング剤は既知の方法例えば吹付け塗り、浸漬塗り、ロール塗り又はドクターブレード法により塗布される。上塗りラッカー層は場合により既に他のラッカー層で被覆した基体に塗布される。本発明のコーティング剤は超臨界二酸化炭素を溶剤として使用する吹付けにより塗布することもできる。有機溶剤の含量は大幅に減らすことができる。蒸発段階の後、塗布したコーティング剤は架橋するが、好ましくは加熱による。焼付け温度は通常110～160℃、好ましくは120～150℃である。焼き付けた塗膜の厚さは約15～50μmである。架橋した、硬くて光沢のあるラッカーコーティングが得られる。一つの好ましい実施態様は本発明のコーティング剤を下塗りラッカー上のクリアラッカーコーティングとして使用することである。操作はウェットオンウェットで可能であり、又は別法として下塗りラッカーをあらかじめ加熱により乾燥する。この結果、特に良好な2層の間の付着が生じる。

【0020】本発明によりクリアラッカーとして処方し

たコーティング剤は、例えば慣用的なコーティングラッカー顔料(coating-lacquer pigments)、好ましくはメタリック顔料のような装飾顔料を含んでよいベースラッカー上に施用することができる。下塗りラッカーのバインダー基剤はポリエステル、ポリウレタン又はアクリレート樹脂からなる。これらのバインダーは、場合により架橋剤例えばメラミン又はイソシアネート誘導体により架橋することができる。本発明のコーティング剤は特に上塗りラッカー又はクリアラッカーに適しており、好ましくは自動車輛分野で使用されるが、他の分野にももちろん適している。本発明のコーティング剤の多層ラッカーコーティングへの使用は、特に量産される自動車輛のラッカー塗装に適しているが、他の目的例えば家庭用器具用として又は家具工業用としての使用も可能である。本発明のコーティング剤は焼付け多層コーティングの透明上塗り層の製造に特に適している。それらは量産自動車の車体及びそれらの部品のラッカー塗装に特に適している。

【0021】本発明のコーティング剤は慣用的なすなわち溶剤含有又は水性ラッカー層にウェットオンウェットで塗布し、その後両層を高温で同時に硬化させることができる。例えば、本発明のクリアラッカーに施用する透明上塗り層は慣用的な又は水性の下塗り層にウェットオンウェット法により塗布することができる。次いで2層を同時に硬化させることができる。硬化温度は例えば120～150℃の程度である。硬化時間は例えば20～40分の程度である。従って、本発明は多層コーティングの製造又は硬化性多層コーティング用上塗りラッカー層、例えばクリアラッカー層の製造のための本発明のコーティング剤の使用にも関する。次の実施例は本発明を例証するものである。すべての部は重量による。

【0022】(メタ)アクリルコポリマーの製造
製造実施例A C - 1

攪拌器、接触温度計、球形コンデンサー及び滴下漏斗を備えた2リッター三首丸底ガラスフラスコにSOLVESSO 150(Shell AGが販売する製品)173g及びn-ブタノール5gを入れ、そして還流コンデンサーを働かせた後、攪拌しながら152℃に加熱した。6時間の間、アクリル酸67g、スチレン160g、ブチルアクリレート150g、2-ヒドロキシエチルアクリレート65g、CARDURAE10(Shell AGが販売する製品)220g、ジー第三ブチルペルオキシド16g及び第三ブチルペルオクトエート22gの混合物を連続的に添加した。次にバッヂを150℃でさらに4時間重合させ、80℃に冷却し、そしてSOLVESSO 100の62g及びn-ブタノール62gで希釈する。

【0023】製造実施例A C - 2

攪拌器、接触温度計、球形コンデンサー及び滴下漏斗を備えた2リッター三首丸底ガラスフラスコにSOLVESSO 150(Shell AGが販売する製品)163g、n-ブタノール

ル5 g及びVEOBA 10 (Shell AGが販売する製品) 70 gを入れ、そして還流コンデンサーを使用して、攪拌しながら152℃に加熱した。5時間の間、アクリル酸4.7 g、スチレン160 g、ブチルメタクリレート125 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート110 g、CARDURA E10 (Shell AGが販売する製品) 150 g、ジー第三ブチルペルオキシド16 g及び第三ブチルペルオクトエート22 gの混合物を連続的に添加した。次にバッチを152℃でさらに5時間重合させ、80℃に冷却し、そしてSOLVESSO 100の72 g及びn-ブタノール60 gで希釈する。

【0024】製造実施例AC-3

攪拌器、接触温度計、球形コンデンサー及び滴下漏斗を備えた2リッター三首丸底ガラスフラスコにSOLVESSO 100 (Shell AGが販売する製品) 232 gを入れ、そして還流コンデンサーを働かせた後、攪拌しながら148℃に加熱した。5時間の間、アクリル酸14 g、スチレン65 g、ブチルメタクリレート224 g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート141 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート45 g、ラウリルアクリレート52 g、カプロラクトン89 g、ジー第三ブチルペルオキシド4 g及び第三ブチルペルオクトエート16 gの混合物を連続的に添加した。次にバッチを148℃でさらに5時間重合させ、80℃に冷却し、そしてSOLVESSO 100の46 g及びn-ブタノール72 gで希釈する。

【0025】製造実施例AC-4

攪拌器、接触温度計、球形コンデンサー及び滴下漏斗を備えた2リッター三首丸底ガラスフラスコにSolvesso 100 (Shell AGが販売する製品) 185 g及びブタノール5 gを入れ、そして還流コンデンサーを働かせた後、攪拌しながら152℃に加熱した。5時間の間、アクリル酸67 g、スチレン160 g、ブチルアクリレート84 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート87 g、CARDURA E10 (Shell AGが販売する製品) 220 g、Solvesso 100 (Shell AGが販売する製品) 16 g、ジー第三ブチルペルオキシド16 g及び第三ブチルペルオクトエート16 gの混合物を連続的に添加した。次にバッチを148℃でさらに5時間重合させ、80℃に冷却し、そしてSolvesso 100の79 g及びn-ブタノール65 gで希釈する。

【0026】製造実施例PE-1

温度計、攪拌器及びコンデンサーを備えた2リッター三首フラスコにヘキサンジオール-1,6の170.3 g及びトリメチロールプロパン128.9 gを入れそして溶融した。次に、次亜リン酸0.3 g、キシレン37 g、無水ヘキサヒドロフタル酸228.2 g及び二量体脂肪酸278.6 gを攪拌し、加熱しながらそして不活性ガスの気流下で注入し、そして20℃/時間の割合で220℃に加熱した。22の酸価に達した後、混合物を100℃に冷却し、そしてSolvesso 100 (Shell AGが販売

する製品) 156 gで希釈した。

【0027】実施例1

クリアラッカーの製造

実施例AC-3の樹脂溶液24.4部を実施例AC-1の樹脂溶液28部、Solvesso 100の10.75部、ブタノンオキシムでブロックしたイソホロンジイソシアネートからのイソシアヌレートの70%ブチルグリコール溶液7.5部、ブタノール3部、ブタノール/キシレン中の高度に反応性のブタノールエーテル化メラミン樹脂の市販の58%溶液16.6部、ブチルグリコールアセテート3.2部、ベンゾトリアゾール及びHALSを基剤とする市販の光排除剤の1:1混合物1.2部、シリコーン油1部、ジブチルスズジラウレート0.35部及びブチルジグリコール4部と均質に混合することにより単一成分クリアラッカーを製造した。

【0028】実施例2

クリアラッカーの製造

実施例1におけると同じ方法で、実施例AC-1の樹脂溶液31.6部、実施例PE-1の樹脂溶液13.8部、20メタノール及びブタノールで同時エーテル化したメラミン樹脂の市販の70%ブタノール溶液20.2部、クリアラッカー実施例1のブロックトポリイソシアネートの溶液11.7部、Solvesso 100の11.24部、クリアラッカー実施例1の光排除剤混合物1.2部、ブタノール0.8部、ブチルグリコールアセテート3.3部、シリコーン油1部、ジブチルスズジラウレート0.76部及びブチルジグリコール4.4部から単一成分クリアラッカーを製造した。

【0029】実施例3

クリアラッカーの製造

実施例1の場合と同じ方法で、実施例AC-4の樹脂溶液46.2部、Solvesso 100の13.5部、メタノール及びブタノールで同時エーテル化したメラミン樹脂の市販の70%ブタノール溶液7.1部、マロン酸ジエチルエスチルでブロックしたイソホロンジイソシアネートからのイソシアヌレートの70%Solvesso 100溶液21.4部、クリアラッカー実施例1の光排除剤混合物1.2部、ブタノール0.84部、ブチルグリコールアセテート3.5部、シリコーン油1部、ジブチルスズジラウレート0.76部及びブチルジグリコール4.5部から単一成分クリアラッカーを製造した。慣用的に量産自動車のラッカー塗装に使用される市販の陰極電着可能な電着ラッカー (KTL; 18 μm) 及び市販の充填剤 (35 μm) で予め塗装した薄板車体を市販の水希釈性メタリック基材型ラッカーで乾燥層厚15 μmにラッカー塗装し、そして80℃で6分間予備乾燥した。その後、クリアラッカー実施例1、2及び3のクリアラッカーを吹付けにより乾燥層厚35 μmにウェットオンウェットで塗布し、そして室温で5分間通気した後140℃ (物体温度) で20分間焼き付けた。対応する対照試験を先行

技術のラッカーを使用して行った。その結果を下表に示す。試験は一般の工業標準により実行した。クリアラッカーはそれぞれ 10% 及び 38% H₂SO₄ を使用する液滴試験により耐硫酸性を試験した。金属試験板を加熱板の上に置き、65℃に加熱した。確実に最適な温度伝達がなされるよう板を平坦に保つための注意を払った。温度上昇段階の最後すなわち 65℃において、1 分当たり 1 滴をクリアラッカーの表面に付着させた。合計時間は

本発明のクリアラッカー

実施例	1	2	3
黄変	なし	わずか	なし
加工用固体含量 (%)	47.1	51.2	48.1
20°光沢	84	88	88
振かん硬度 (振動数)	75	77	84
硫酸試験			
10% H ₂ SO ₄ , 30分、60℃			
膨潤	13	17	14
疊り	21	22	30
下塗りの腐食	24	30	>30
硫酸試験			
38% H ₂ SO ₄ , 30分、60℃			
膨潤	20	11	13
疊り	>30	>30	28
下塗りの腐食	28	30	>30
鉛筆硬度	HB	HB	HB

対照に使用したクリアラッカー

	JP-A	GB-A	JP-A	DE-A
	246483	2254328	158079	4204518
実施例	2	4	1	7
黄変	わずか	顯著	顯著	なし
加工用固体含量 (%)	32.4	41.5	58.1	50.8
20°光沢	83	58	29	82
振かん硬度 (振動数)	84	85	38	82
硫酸試験				
10% H ₂ SO ₄ , 30分、60℃				
膨潤	14	12	10	10
疊り	>30	>30	13	13
下塗りの腐食	22	18	19	19
硫酸試験				
38% H ₂ SO ₄ , 30分、60℃				
膨潤	9	2	2	5
疊り	>30	11	11	11
下塗りの腐食	25	15	15	13
鉛筆硬度	HB	F	2B	HB

上表に見られるように、本発明のコーティング剤は JP-A-246483 と比較した場合、特に改良された固体含量及び改良された高温における耐酸性の特徴を示す。GB-A-2254328 と比較した場合、本発明のコーティング剤は同様に改良された固体含量と共に改良された光沢及び改良された耐酸性を持つ。本発明によれば、光沢、鉛筆硬度及び耐酸性は JP-A-158079 と比較しても改良されている。DE-A-42

30分であった。試験時間の最後にラッカーを水で洗い去った。必要により、さらに清浄にするためのブッシングを行うこともあった。耐硫酸性を判断するため、膜（膨潤）損傷（疊り）又は下塗りラッカーの腐食の最初の目に見える変化が起こった時の作用の時間を分で示す。

【0030】

【表1】

04518 と比較した場合、本発明はかなり改良された耐酸性を与える。

【0031】 製造実施例 P1-1

イソホロンジイソシアネート-イソシアヌレートのマロン酸ジエチルとの反応

イソホロンジイソシアネート-イソシアヌレート (Hols から商品名 Vestanat IPD T-1890 で入手することができる) 376部を 80℃に加熱する Solvesso 100 の 350

部に溶解する。次いで無水水酸化リチウム4部を添加するマロン酸ジエチル2.71部を反応温度が90℃を超えないようにしながら添加する。反応混合物はNCO含量が<0.5%に達するまで90℃に保つ。未溶解の水酸化リチウムを1μmのフィルターで濾過する。

最終値：

固体分(150℃/1時間)：60.7

粘度(25℃)：2400mPas

色数(Gardner)：2

リチウム含量(原子吸光スペクトル測光法)：4.8ppm

【0032】製造実施例P1-2

ヘキサメチレンジイソシアネート-イソシアヌレートのマロン酸ジエチルとの反応

実施例1と同じ方法で、ヘキサメチレンジイソシアネート-イソシアヌレート(Rhone-Poulencから商品名Tolonat HDT/100で入手することができる)3.51部をSolve sso 100の3.50部中のマロン酸ジエチル2.95部と無水水酸化リチウム4.3部の存在下で反応させる。

最終値：

固体分(150℃/1時間)：60.3%

粘度(25℃)：680mPas

色数(Gardner)：1

【0033】製造実施例P1-3

イソホロンジイソシアネート-イソシアヌレートのアセト酢酸エチルとの反応

実施例1と同じ方法で、Vestanat IPDI T-1890 4.10部をSolve sso 100 3.50中のアセト酢酸エチル2.40

10部と無水水酸化リチウム4.1部の存在下で反応させる。

最終値：

固体分(150℃/1時間)：61%

粘度(25℃)：1300mPas

色数(Gardner)：3

製造実施例P1、P2及びP3のポリイソシアネートを成分D)として使用すると、得られる混合物は特に黄変がない。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 167/00	PKZ			
175/04	PHP			
(72)発明者 ヘルマン・ケルバー	(72)発明者 フリードリヒ・ヘルマン			
ドイツ連邦共和国42369ヴツバータール.	ドイツ連邦共和国42117ヴツバータール.			
ダニエルーシュルマン-ヴエーク37	フリードリヒスアレー27			
(72)発明者 ラルフ・ダーム	(72)発明者 カルメン・フロスバハ			
ドイツ連邦共和国42929ヴエルメルスキル	ドイツ連邦共和国42115ヴツバータール.			
ヒエン、ヴェームシエバハ8	デュツセルドルフアーシュトラーセ55			
(72)発明者 ハインツ・ヴエルナー・ライフエルシヤイト	(72)発明者 デイーター・フイーリブ			
ドイツ連邦共和国44803ボーフム、イマーヌエルーカントーシュトラーセ39	ドイツ連邦共和国42283ヴツバータール.			
	ホーエンシュタイン140			
	(72)発明者 ヴアルター・シューベルト			
	ドイツ連邦共和国42349ヴツバータール.			
	ウンターダール22			

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox